

CARRIER FOR DRY TWO-COMPONENT DEVELOPER

Publication number: JP2000083

Publication date: 1990-01-05

Inventor: FUJINAGA MASASHI; OKUNO KEIZOU

Applicant: KAWASAKI STEEL CO

Classification:

- International: G03G9/113; G03G9/113; (IPC1-7): G03G9/10;
G03G9/113

- european: G03G9/113H

Application number: JP19880063506 19880318

Priority number(s): JP19870271622 19871029

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2000083

PURPOSE: To prevent spent toners and to form the long-life carrier having stable electrostatic chargeability by sticking the fine particles of an insulating oxide to the surface of carrier nuclear particles, thereby forming the carrier for the dry process two-component developer.

CONSTITUTION: The fine particles of the insulating oxide are stuck to the surface of the carrier nuclear particles and sintering is induced between the carrier nuclear particles and the fine particles of the insulating oxide by a heat treatment to stick the fine particles of the insulating oxide to the carrier surface. The fine particles of the oxide are formed by mixing and agitating the fine powder of SiO₂, Al₂O₃, etc., having the average grain sizes of the prescribed values or below together with ferrite particles in a ball mill, etc. These particles are tribostatically charged to stick the fine particles of the insulating oxide to the ferrite particle surfaces and are subjected to the heat treatment, by which said particles are sintered and fixed. The carrier for the dry process two-component developer is formed by sticking the fine particles of the insulating oxide to the carrier nuclear particles by the heat treatment in such a manner, by which the dependency of the specific resistance of the carrier on electric fields is decreased and the fluidity of the carrier is greatly improved.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑫ 公開特許公報 (A) 平2-83

⑬ Int. Cl.⁵
G 03 G 9/113識別記号
7265-2H⑭ 公開 平成2年(1990)1月5日
G 03 G 9/10 3 4 1

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全13頁)

⑮ 発明の名称 乾式二成分系現像剤用キャリア

⑯ 特願 昭63-63506

⑰ 出願 昭63(1988)3月18日

優先権主張 ⑧ 昭62(1987)10月29日 ⑨ 日本 (JP) ⑩ 特願 昭62-271622

⑪ 発明者 藤長政志 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

⑪ 発明者 奥埜計造 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

⑫ 出願人 川崎製鉄株式会社 兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号

明細書

1. 発明の名称

乾式二成分系現像剤用キャリア

2. 特許請求の範囲

キャリア核粒子の表面に、絶縁性酸化物の微粒子を固着させて成ることを特徴とする乾式二成分系現像剤用キャリア。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、乾式現像剤の分野において、トナーとキャリアを混合して用いる乾式二成分系現像剤用のキャリアに関する。

<従来の技術>

従来より、電子写真、静電記録、静電印刷などの静電潜像を現像して可視像とするための現像剤としてトナー粒子とキャリア粒子から成る二成分系乾式現像剤が用いられている。

この二成分系乾式現像剤は、くり返し使用すると、現像器内で現像剤の搅拌によるストレスを受

けて粉碎されたトナー微粉がキャリア表面や隙間などに付着被覆して、いわゆるスペントトナー(又はトナーフィルミング)を生じるため、キャリアの帶電性が低下する場合がある。キャリアの帶電性が低下すると現像剤の機能が劣化し、画像温度の低下、トナー飛散による汚染などが生じ実用上著しく不都合である。

スペントトナーを防止するためには、従来よりキャリア表面を種々の樹脂で被覆する方法が行われているが、このような樹脂被覆キャリアも、長期間使用すると現像器内の現像剤の搅拌のストレスによって、被覆樹脂の摩耗・剥離が生じ帶電性が変化する問題があった。また、キャリアの帶電性を安定させかつスペントトナーを防止する目的で酸化チタン・ジルコニアなどの微粒子を分散させた樹脂で被覆する方法が特開昭60-12557号、特開昭60-12558号、特開昭61-296363号および特開昭62-28772号に示されているが、これらの発明も樹脂被覆によっているので、前述の問題点をまぬがれないのであった。

また、近年、特公昭56-52305号公報などにおいて、フェライトキャリアが提案された。かかるフェライトキャリアは、成分と焼成条件を適当に選ぶことによって、 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の比抵抗が得られるため、比抵抗を上げるための、表面酸化や樹脂被覆を行わずに使用出来るため、表面の摩耗や剥離による特性の劣化がなく、また飽和磁化が 100emu/g 以下であることから、ブラシマークを生じにくく加えて導密度が約 2.5g/cm^2 と小さいので、スペントトナーを生じにくいという特徴をそなえている。

しかしながら、鉄粉キャリアより優れた特性を持つとされるフェライトキャリアではあるが、抵抗が非オーム性であり高電界中では急激に低くなる欠点があった。複写機の感光体上の静電潜像の高画像濃度部分や画像のエッジ部分では、電界が 10^6 V/m 以上と非常に高くなっている。従って、抵抗が非オーム性で高電界中では急激に低くなるフェライトキャリアを用いると、高画像濃度部分や画像のエッジ部分で、キャリアの抵抗が不足し

させ、熱処理によってキャリア核粒子と絶縁性酸化物微粒子の間に焼結を起こし絶縁性酸化物微粒子をキャリア粒子表面に固着させることによって得られる。

本発明の乾式二成分系現像剤用キャリアは、キャリア表面に固着した絶縁性酸化物微粒子の作用により、キャリアとトナーとの間の摩擦が低減し、スペントトナーが起り難く、また樹脂被覆のように摩耗・剥離による変化もないので、帶電性が安定化し長寿命化すると考えられる。

また表面に絶縁性の酸化物微粒子を付着させて熱処理したキャリア核粒子はフェライト粒子を含めてオーム性の抵抗を示し、その電気抵抗が電界に依らないため、電子写真現像剤用キャリアとして用いた場合、高画像濃度部分や画像のエッジ部分で、キャリアの抵抗が不足して静電潜像電荷がリークして、高画像濃度部分に白点を生じたり、エッジがぼけたりすることがなく、優れた現像性を示す。

本発明においては、キャリア核粒子自体の種類、

て静電潜像電荷がリークして、高画像濃度部分に白点を生じたり、エッジがぼけたりしがちであった。

<発明が解決しようとする課題>

本発明は、乾式二成分系現像剤のキャリアにおいて、スペントトナーを防止して、帶電性が安定して長寿命なキャリアを提供することを目的とするものである。

さらに本発明は、特にフェライトキャリアの、抵抗が非オーム性であり高電界中では急激に低くなる欠点を有利に解決し、高画像濃度部分の白点を防止し、エッジのボケを防ぐ技術を提供することも目的とするものである。

<課題を解決するための手段>

本発明は、キャリア核粒子の表面に、絶縁性酸化物の微粒子を固着させて成ることを特徴とする乾式二成分系現像剤用キャリアである。

<作用>

本発明の乾式二成分系現像剤用キャリアは、キャリア核粒子表面に絶縁性酸化物の微粒子を付着

させ、熱処理によってキャリア核粒子と絶縁性酸化物微粒子の間に焼結を起こし絶縁性酸化物微粒子をキャリア粒子表面に固着させることによって得られる。

絶縁性の酸化物微粒子としては平均粒径 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , MgO , ZrO_2 等の微粉末や平均粒径 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下のステアタイト、フォルステライト、コージェライト、長石、ムライトの微粉末等の一種又は二種以上の混合物を用いる。酸化物微粒子の平均粒径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上になると、付着後のキャリアの流動度が悪化する。

上記の酸化物微粒子を、例えばボールミル、ヘンシェルミキサ、ブレンダー等を用いてフェライト粒子と共に混合攪拌することにより、摩擦帶電してフェライト粒子表面に酸化物微粒子を付着させて熱処理によって焼結固着する。熱処理を行わない場合には、酸化物微粒子は現像中にフェライ

ト粒子表面から剥がれて効果が失われてしまう。熱処理の温度は、フェライト粒子及び酸化物微粒子の種類に応じて決定するが、ここでは400℃～1400℃が好ましい。一般に微粒子は表面エネルギーが大きいので、低温でフェライト粒子表面に焼結固着することができるが、400℃以下では固着しない、また1400℃以上ではフェライト粒子が相互に焼結し合うため不都合である。

またキャリア核粒子表面に固着させる絶縁性酸化物微粒子の量はキャリア核粒子に対して0.05～1.0 wt%が好ましく、特に0.05～0.5 wt%がより好ましい。

第1図にCu-Znフェライト粒子(平均粒径90μm)に0.2wt%のTiO₂微粒子(平均粒径0.1μm)を付着させ、600℃で熱処理して焼結固着した場合と、無処理の場合の比抵抗の電界依存性を比較して示す。上記の処理を施した場合には、比抵抗が電界によって殆ど変化せずオーム性を示しているのに対し、無処理では、電界が大きくなるにつれて急速に比抵抗が低下して、非オーム性を示してい

よって、キャリアの比抵抗の電界依存性を小さくし、キャリアの流動度を著しく改善することができる。このような比抵抗の改善は高画像濃度部分に白点を生じたり、エッジのぼやけが生じにくくし、また流動度の改善はキャリアの搅拌トルクを小さくするためスベントトナーを生じにくくし、かつ樹脂被覆キャリアのように表面層の摩耗・剝離による変化がないため、使用中の帶電量の変動が少なく、長期にわたって優秀な画質を示すものである。

<実施例>

実施例1

平均粒径90μmのCu-Znフェライトキャリア粒子100重量部と平均粒径0.05μmのアナーゼ型酸化チタン微粒子(チタン工業製)0.1重量部をヘンシェルミキサーで10分間搅拌混合し、キャリア粒子表面に酸化チタン微粒子を付着させた。このキャリア粒子をアルミナ製焼成皿に入れて600℃で1時間熱処理し表面の酸化チタン微粒子を固着させた。その結果、第1表に示すように高電界と低

ことがわかる。

第2図にキャリア核粒子に平均粒径80μmのフェライト粒子を用い、酸化チタン微粒子付着処理後の試料と酸化チタン微粒子付着処理後600℃で1時間熱処理した試料の酸化チタン付着量による流動度の変化を示す。なお、流動度の測定はJIS Z 2502の方法によった。図中白丸で示したのが酸化チタン微粒子付着処理後の試料の流動度であるが、酸化チタン微粒子付着なしの試料と比較して殆ど流動度が改善されていない。黒丸で示した、酸化チタン微粒子付着処理後熱処理した試料は0.05～1.0 wt%の酸化チタン微粒子付着量で流動度が著しく改善されている。熱処理温度は400～1100℃が好ましく、中でも600～800℃がより好ましい。第3図に酸化チタン微粒子付着量0.1wt%及び0.5 wt%の試料の熱処理温度による流動度の変化を示す。いずれも400～1000℃の熱処理温度範囲で流動度が著しく改善されている。

以上に示したように、キャリア核粒子に絶縁性酸化物微粒子を熱処理によって付着させることに

電界での比抵抗の変化が小さく、その流動度は、19.5秒であった。

熱処理後のキャリア粒子96重量部に対してトナー4重量部を混合して現像剤を作製し、複写テストを行ったところ、高画像濃度部分は均一でエッジのぼやけも観察されず優れた現像性を示した。また10万枚のコピー後にも良好なコピーが得られ、電子顕微鏡でキャリア表面を観察したところ、スベントトナーの付着は見られなかった。トナーの帶電量は、複写開始前で18.5μc/g、10万枚複写後に18.1μc/gであった。なおトナーはスチレンアクリル樹脂100重量部カーボンブラック5重量部荷電制御剤2重量部からなるものを用いた。

比較例1

実施例1で用いたと同じ平均粒径90μmのフェライトキャリア粒子に酸化チタン微粒子を付着させずに、比抵抗を測定したところ、第2表に示すように高電界と低電界で極めて大きな差を示した。なお流動度は第2表に示す。これをそのままキャリア粒子として用いて、キャリア粒子96重量部に

対してトナー4重量部を混合して現像剤を作製し、複写テストを行ったところ、高西像濃度部分に白点が生じがちで、エッジのぼやけた現像性に劣る特性を示した。また約3万枚目から地カブリが目立ち始め、電子顕微鏡でキャリア表面を観察したところスペントトナーの付着が観察された。トナーの帶電量は複写開始前で $20.3 \mu C/g$ 、3万枚複写後に $14.7 \mu C/g$ であった。

比較例1-1

実施例1で用いたと同じ平均粒径90μmのフェライトキャリア粒子を、実施例で用いたと同じ平均粒径0.05μmのアナターゼ型酸化チタン（チタン工業製）1重量部、シリコーン樹脂（東レシリコン製）100重量部、トルエン100重量部よりなる樹脂溶液として噴霧法で被覆して被覆樹脂層中に酸化チタン微粒子を含む被覆キャリア粒子を得た。この被覆キャリア粒子96重量部に対してトナー4重量部を混合して現像剤を作製し、複写テストを行ったところ、約7万枚目から西像濃度が低下し始め、電子顕微鏡でキャリア表面を観察したところ

ペントトナーの付着は見られなかった。トナーの帶電量は、複写開始前で $19.3 \mu C/g$ 、10万枚複写後に $18.6 \mu C/g$ であった。

比較例2

実施例2で用いたと同じマグネタイトキャリアに酸化チタン微粒子を付着させずに、そのまままで600°Cで2時間表面酸化を行って比抵抗を $10^9 \Omega - \square$ とした。電界による比抵抗の変化を第2表に示す。このキャリア96重量部に対してトナー4重量部を混合して現像剤を作製して複写テストを行ったところ、高西像濃度部分に白点が生じがちでエッジのぼやけた現像性に劣る特性を示した。また1万枚複写後に地カブリが目立ち始め、電子顕微鏡でキャリア表面を観察したところスペントトナーの付着が観察された。トナーの帶電量は複写開始前で $22.8 \mu C/g$ 、1万枚複写後に $13.9 \mu C/g$ であった。

実施例3

平均粒径120μmのアトマイズ鉄粉100重量部と、平均粒径0.05μmのアナターゼ型酸化チタン微粒子

ろ、被覆層の剥離・摩耗が観察された。トナー帶電量は複写開始前で $15.3 \mu C/g$ で7万枚複写後には $19.5 \mu C/g$ であった。

実施例2

平均粒径90μmのマグネタイトキャリア100重量部と、平均粒径0.07μmのルチル型酸化チタン微粒子（チタン工業製）0.3重量部を回転ボールミルで5分間攪拌混合しキャリア粒子表面に酸化チタン微粒子を付着させた。このキャリア粒子をアルミナ製焼成皿に入れて、600°Cで2時間熱処理し、表面の酸化チタン微粒子を固着させると同時にマグネタイトの表面を酸化させて比抵抗を $10^9 \Omega - \square$ とした。このキャリアの流動度は、19.7秒であった。

熱処理後のキャリア粒子96重量部に対してトナー4重量部を混合して現像剤を作製し、複写テストを行ったところ、高西像濃度部分は均一でエッジのぼやけも観察されず優れた現像性を示した。また10万枚のコピー後にも良好なコピーが得られ、電子顕微鏡でキャリア表面を観察したところ、ス

（チタン工業製）0.1重量部をV型プレンダーで10分間攪拌混合し、鉄粉表面に酸化チタン微粒子を付着させた。この鉄粉をロータリーキルンを用いて450°Cで炉内滞留時間15分で熱処理し、表面の酸化チタン微粒子を固着させると同時に鉄粉表面を酸化させて比抵抗を $10^9 \Omega - \square$ として鉄粉キャリアとした。第2表に電界による比抵抗の変化を示す。このキャリアの流動度は、表面酸化のみを行った場合24.4秒であり、酸化チタン微粒子固着後には22.1秒であった。

酸化チタン微粒子固着後のキャリア96重量部に対してトナー4重量部を混合して現像剤を作製し、複写テストを行ったところ、5万枚のコピー後にも良好なコピーが得られ、電子顕微鏡でキャリア表面を観察したところ、スペントトナーの付着は見られなかった。トナーの帶電量は、複写開始前で $17.7 \mu C/g$ 、5万枚複写後に $18.0 \mu C/g$ であった。

比較例3

実施例3に用いたと同じアトマイズ鉄粉を酸化

チタン微粒子を付着させずに、そのままで実施例3と同じ条件で表面酸化して比抵抗 $10^9 \Omega - \text{cm}$ のキャリアとした。第2表に電界による比抵抗の変化を示す。このキャリア96重量部に対してトナー4重量部を混合して現像剤を作製し、複写テストを行ったところ、高画像濃度部分に白点が生じ、エッジがぼやけがちであった。また1万枚のコピー後に地カブリが目立ち始め、電子顕微鏡でキャリア表面を観察したところスペントトナーが観察された。トナーの帶電量は複写開始前で $19.1 \mu C/g$ 、1万枚複写後に $13.3 \mu C/g$ であった。

実施例4

下記配合のフェライト粒子と絶縁性酸化物粒子を、ヘンシェルミキサで5分間混合攪拌して、フェライト粒子表面に絶縁性酸化物微粒子を付着させた。

配合

Cu-Znフェライト粒子 (平均粒径90μm)	1000 g
SiO ₂ 微粒子 (平均粒径0.05μm)	1.5 g

付着後のフェライト粒子をアルミナ製焼成皿に

せた。

配合

Cu-Znフェライト粒子 (平均粒径90μm)	1000 g
Al ₂ O ₃ 微粒子 (平均粒径0.3μm)	4 g

付着後のフェライト粒子をアルミナ製焼成皿にいれて600°Cで1時間熱処理して、表面の絶縁性酸化物微粒子を焼結固着させたところ、第1表に示すように高電界と低電界で比抵抗の変化が少なく、かつ比較例4に比較して流動度の改善されたフェライトキャリアが得られた。

上記キャリア98重量部に、ステレンアクリル樹脂100重量部、カーボンブラック5重量部、電荷制御剤2重量部からなるトナー2重量部を混合して現像剤を作製し複写テストを行ったところ、高画像濃度部分は均一でエッジのぼやけも観察されず優れた現像性を示した。また、10万枚のコピー後にも良好なコピーが得られ、電子顕微鏡でキャリア表面を観察したところ、スペントトナーの付着は見られなかった。トナーの帶電量は、複写開始前で $20.1 \mu C/g$ 、10万枚複写後に $19.5 \mu C/g$

いれて500°Cで1時間熱処理して、表面の絶縁性酸化物微粒子を焼結固着させたところ、第1表に示すように高電界と低電界で比抵抗の変化が少なく、かつ比較例4に比較して流動度の改善されたフェライトキャリアが得られた。

上記キャリア98重量部に、ステレンアクリル樹脂100重量部、カーボンブラック5重量部、電荷制御剤2重量部からなるトナー2重量部を混合して現像剤を作製し複写テストを行ったところ、高画像濃度部分は均一でエッジのぼやけも観察されず優れた現像性を示した。また、10万枚のコピー後にも良好なコピーが得られ、電子顕微鏡でキャリア表面を観察したところ、スペントトナーの付着は見られなかった。トナーの帶電量は、複写開始前で $19.7 \mu C/g$ 、10万枚複写後に $19.3 \mu C/g$ であった。

実施例5

下記配合のフェライト粒子と絶縁性酸化物粒子を、ヘンシェルミキサで5分間混合攪拌して、フェライト粒子表面に絶縁性酸化物微粒子を付着さ

せた。

実施例6

下記配合のフェライト粒子と絶縁性酸化物粒子を、ヘンシェルミキサで5分間混合攪拌して、フェライト粒子表面に絶縁性酸化物微粒子を付着させた。

配合

Cu-Znフェライト粒子 (平均粒径90μm)	1000 g
TiO ₂ 微粒子 (平均粒径0.1μm)	2 g

付着後のフェライト粒子をアルミナ製焼成皿にいれて600°Cで1時間熱処理して、表面の絶縁性酸化物微粒子を焼結固着させたところ、第1表に示すように高電界と低電界で比抵抗の変化が少なく、かつ比較例4に比較して流動度の改善されたフェライトキャリアが得られた。

上記キャリア98重量部に、ステレンアクリル樹脂100重量部、カーボンブラック5重量部、電荷制御剤2重量部からなるトナー2重量部を混合して現像剤を作製し複写テストを行ったところ、高画像濃度部分は均一でエッジのぼやけも観察され

す優れた現像性を示し、10万枚の複写後にも良好なコピーが得られた。電子顕微鏡で10万枚複写後のキャリアの表面を観察したところ、スペントトナーの付着は見られなかった。トナーの帶電量は、複写開始前で $19.3 \mu C/g$ 、10万枚複写後に $18.8 \mu C/g$ であった。

実施例7

下記配合のフェライト粒子と絶縁性酸化物粒子を、ヘンシェルミキサで5分間混合攪拌して、フェライト粒子表面に絶縁性酸化物微粒子を付着させた。

配合

Ni-Znフェライト粒子（平均粒径90μm）1000g
MgO微粒子（平均粒径0.05μm）1g
付着後のフェライト粒子をアルミナ製焼成皿にいれて700℃で1時間熱処理して、表面の絶縁性酸化物微粒子を焼結固着させたところ、第1表に示すように高電界と低電界で比抵抗の変化が少なく、かつ比較例5に比較して流動度の改善されたフェライトキャリアが得られた。

いれて600℃で1時間熱処理して、表面の絶縁性酸化物微粒子を焼結固着させたところ、第1表に示すように高電界と低電界で比抵抗の変化が少なく、かつ比較例6に比較して流動度の改善されたフェライトキャリアが得られた。

上記キャリア98重量部に、ステレンアクリル樹脂100重量部、カーボンブラック5重量部、電荷制御剤2重量部からなるトナー2重量部を混合して現像剤を作製し複写テストを行ったところ、高西像濃度部分は均一でエッジのぼやけも観察されず優れた現像性を示した。また、10万枚のコピー後にも良好なコピーが得られ、電子顕微鏡でキャリア表面を観察したところ、スペントトナーの付着は見られなかった。トナーの帶電量は、複写開始前で $19.3 \mu C/g$ 、10万枚複写後に $18.8 \mu C/g$ であった。

実施例8

下記配合のフェライト粒子と絶縁性酸化物粒子を、ヘンシェルミキサで5分間混合攪拌して、フェライト粒子表面に絶縁性酸化物微粒子を付着さ

上記キャリア98重量部に、ステレンアクリル樹脂100重量部、カーボンブラック5重量部、電荷制御剤2重量部からなるトナー2重量部を混合して現像剤を作製し複写テストを行ったところ、高西像濃度部分は均一でエッジのぼやけも観察されず優れた現像性を示した。また、10万枚のコピー後にも良好なコピーが得られ、電子顕微鏡でキャリア表面を観察したところ、スペントトナーの付着は見られなかった。トナーの帶電量は、複写開始前で $18.6 \mu C/g$ 、10万枚複写後に $17.9 \mu C/g$ であった。

実施例8'

下記配合のフェライト粒子と絶縁性酸化物粒子を、ヘンシェルミキサで5分間混合攪拌して、フェライト粒子表面に絶縁性酸化物微粒子を付着させた。

配合

Mg-Znフェライト粒子（平均粒径90μm）1000g
ZrO₂微粒子（平均粒径0.5μm）5g
付着後のフェライト粒子をアルミナ製焼成皿に

せた。

配合

Ni-Znフェライト粒子（平均粒径90μm）1000g
ステアタイト微粒子（平均粒径1μm）5g
付着後のフェライト粒子をアルミナ製焼成皿にいれて600℃で1時間熱処理して、表面の絶縁性酸化物微粒子を焼結固着させたところ、第1表に示すように高電界と低電界で比抵抗の変化が少なく、かつ比較例5に比較して流動度の改善されたフェライトキャリアが得られた。

上記キャリア98重量部に、ステレンアクリル樹脂100重量部、カーボンブラック5重量部、電荷制御剤2重量部からなるトナー2重量部を混合して現像剤を作製し複写テストを行ったところ、高西像濃度部分は均一でエッジのぼやけも観察されず優れた現像性を示した。また、10万枚のコピー後にも良好なコピーが得られ、電子顕微鏡でキャリア表面を観察したところ、スペントトナーの付着は見られなかった。トナーの帶電量は、複写開始前で $19.0 \mu C/g$ 、10万枚複写後に $18.3 \mu C/g$ であった。

g であった。

実施例10

下記配合のフェライト粒子と絶縁性酸化物粒子を、ヘンシェルミキサで5分間混合攪拌して、フェライト粒子表面に絶縁性酸化物微粒子を付着させた。

配合

Cu-Znフェライト粒子（平均粒径90μm）1000 g
タルステライト微粒子（平均粒径1μm）5 g
付着後のフェライト粒子をアルミナ製焼成皿にいれて600°Cで1時間熱処理して、表面の絶縁性酸化物微粒子を焼結固着させたところ、第1表に示すように高電界と低電界で比抵抗の変化が少なく、かつ比較例4に比較して流動度の改善されたフェライトキャリアが得られた。

上記キャリア98重量部に、スチレンアクリル樹脂100重量部、カーボンブラック5重量部、電荷制御剤2重量部からなるトナー2重量部を混合して現像剤を作製し複写テストを行ったところ、高画像濃度部分は均一でエッジのぼやけも観察されず優れた現像性を示した。

上記キャリア98重量部に、スチレンアクリル樹脂100重量部、カーボンブラック5重量部、電荷制御剤2重量部からなるトナー2重量部を混合して現像剤を作製し複写テストを行ったところ、高画像濃度部分は均一でエッジのぼやけも観察されず優れた現像性を示した。また、10万枚のコピー後にも良好なコピーが得られ、電子顕微鏡でキャリア表面を観察したところ、スペントトナーの付着は見られなかった。トナーの帶電量は、複写開始前で $18.9 \mu C/g$ 、10万枚複写後に $18.4 \mu C/g$ であった。

実施例11

下記配合のフェライト粒子と絶縁性酸化物粒子を、ヘンシェルミキサで5分間混合攪拌して、フェライト粒子表面に絶縁性酸化物微粒子を付着させた。

配合

Cu-Znフェライト粒子（平均粒径90μm）1000 g
長石微粉碎品（平均粒径1μm）5 g
付着後のフェライト粒子をアルミナ製焼成皿に

ず優れた現像性を示した。また、10万枚のコピー後にも良好なコピーが得られ、電子顕微鏡でキャリア表面を観察したところ、スペントトナーの付着は見られなかった。トナーの帶電量は、複写開始前で $19.4 \mu C/g$ 、10万枚複写後に $18.8 \mu C/g$ であった。

実施例12

下記配合のフェライト粒子と絶縁性酸化物粒子を、ヘンシェルミキサで5分間混合攪拌して、フェライト粒子表面に絶縁性酸化物微粒子を付着させた。

配合

Cu-Znフェライト粒子（平均粒径90μm）1000 g
コージュライト微粒子（平均粒径0.7μm）5 g
付着後のフェライト粒子をアルミナ製焼成皿にいれて600°Cで1時間熱処理して、表面の絶縁性酸化物微粒子を焼結固着させたところ、第1表に示すように高電界と低電界で比抵抗の変化が少なく、かつ比較例4に比較して流動度の改善されたフェライトキャリアが得られた。

いれて600°Cで1時間熱処理して、表面の絶縁性酸化物微粒子を焼結固着させたところ、第1表に示すように高電界と低電界で比抵抗の変化が少なく、かつ比較例4に比較して流動度の改善されたフェライトキャリアが得られた。

上記キャリア98重量部に、スチレンアクリル樹脂100重量部、カーボンブラック5重量部、電荷制御剤2重量部からなるトナー2重量部を混合して現像剤を作製し複写テストを行ったところ、高画像濃度部分は均一でエッジのぼやけも観察されず優れた現像性を示した。また、10万枚のコピー後にも良好なコピーが得られ、電子顕微鏡でキャリア表面を観察したところ、スペントトナーの付着は見られなかった。トナーの帶電量は、複写開始前で $20.0 \mu C/g$ 、10万枚複写後に $19.6 \mu C/g$ であった。

実施例13

下記配合のフェライト粒子と絶縁性酸化物粒子を、ヘンシェルミキサで5分間混合攪拌して、フェライト粒子表面に絶縁性酸化物微粒子を付着さ

せた。

配合

Mg-Znフェライト粒子（平均粒径90μm）1000 g
ムライト微粒子（平均粒径0.5μm）3 g
付着後のフェライト粒子をアルミナ製焼成皿にいれて500°Cで1時間熱処理して、表面の絶縁性酸化物微粒子を焼結固着させたところ、第1表に示すように高電界と低電界で比抵抗の変化が少なく、かつ比較例6に比較して流動度の改善されたフェライトキャリアが得られた。

上記キャリア98重量部に、スチレンアクリル樹脂100重量部、カーボンブラック5重量部、電荷制御剤2重量部からなるトナー2重量部を混合して現像剤を作製し複写テストを行ったところ、高画像濃度部分は均一でエッジのはやけも観察されず優れた現像性を示した。また、10万枚のコピー後にも良好なコピーが得られ、電子顕微鏡でキャリア表面を観察したところ、スペントトナーの付着は見られなかった。トナーの帯電量は、複写開始前で $20.6 \mu C/g$ 、10万枚複写後に $20.0 \mu C/g$

画像濃度部分は均一でエッジのはやけも観察されず優れた現像性を示した。また、10万枚のコピー後にも良好なコピーが得られ、電子顕微鏡でキャリア表面を観察したところ、スペントトナーの付着は見られなかった。トナーの帯電量は、複写開始前で $19.2 \mu C/g$ 、10万枚複写後に $18.6 \mu C/g$ であった。

実施例15

表面を酸化して、比抵抗を $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ としたマグネタイト粒子と絶縁性酸化物微粒子を下記の通り配合し、ヘンシェルミキサで5分間混合攪拌して、マグネタイト粒子表面に絶縁性酸化物微粒子を付着させた。

配合

マグネタイト粒子（平均粒径90μm）1000 g
Al₂O₃微粒子（平均粒径0.3μm）5 g
付着後のマグネタイト粒子をアルミナ製焼成皿にいれて500°Cで1時間熱処理して、表面の絶縁性酸化物微粒子を焼結固着させたところ、第1表に示すように高電界と低電界で比抵抗の変化が少

く、かつ比較例6に比較して流動度の改善されたマグネタイトキャリアが得られた。

実施例14

下記配合のフェライト粒子と絶縁性酸化物粒子を、ヘンシェルミキサで5分間混合攪拌して、フェライト粒子表面に絶縁性酸化物微粒子を付着させた。

配合

Cu-Znフェライト粒子（平均粒径90μm）1000 g
TiO₂微粒子（平均粒径0.1μm）2 g
Al₂O₃微粒子（平均粒径0.3μm）2 g

付着後のフェライト粒子をアルミナ製焼成皿にいれて600°Cで1時間熱処理して、表面の絶縁性酸化物微粒子を焼結固着させたところ、第1表に示すように高電界と低電界で比抵抗の変化が少なく、かつ比較例4に比較して流動度の改善されたフェライトキャリアが得られた。

上記キャリア98重量部に、スチレンアクリル樹脂100重量部、カーボンブラック5重量部、電荷制御剤2重量部からなるトナー2重量部を混合して現像剤を作製し複写テストを行ったところ、高

なく、かつ比較例7に比較して流動度の改善されたマグネタイトキャリアが得られた。

上記キャリア98重量部に、スチレンアクリル樹脂100重量部、カーボンブラック5重量部、電荷制御剤2重量部からなるトナー2重量部を混合して現像剤を作製し複写テストを行ったところ、高画像濃度部分は均一でエッジのはやけも観察されず優れた現像性を示した。また、10万枚のコピー後にも良好なコピーが得られ、電子顕微鏡でキャリア表面を観察したところ、スペントトナーの付着は見られなかった。トナーの帯電量は、複写開始前で $22.6 \mu C/g$ 、10万枚複写後に $21.9 \mu C/g$ であった。

実施例16

表面を酸化して、比抵抗を $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ としたマグネタイト粒子と絶縁性酸化物微粒子を下記の通り配合し、ヘンシェルミキサで5分間混合攪拌して、マグネタイト粒子表面に絶縁性酸化物微粒子を付着させた。

配合

マグネタイト粒子（平均粒径90μm） 1000 g
ZrO₂微粒子 （平均粒径0.5μm） 5 g

付着後のマグネタイト粒子をアルミナ製焼成皿にいれて600°Cで1時間熱処理して、表面の絶縁性酸化物微粒子を焼結固着させたところ、第1表に示すように高電界と低電界で比抵抗の変化が少なく、かつ比較例7に比較して流動度の改善されたマグネタイトキャリアが得られた。

上記キャリア98重量部に、スチレンアクリル樹脂100重量部、カーボンブラック5重量部、電荷制御剤2重量部からなるトナー2重量部を混合して現像剤を作製し複写テストを行ったところ、高画像濃度部分は均一でエッジのぼやけも観察されず優れた現像性を示し、10万枚の複写後も良好なコピーが得られた。電子顕微鏡で10万枚複写後のキャリアの表面を観察したところ、スペントトナーの付着は見られなかった。トナーの帶電量は、複写開始前で19.7 μC/g、10万枚複写後に19.0 μC/gであった。

実施例17

す優れた現像性を示した。また、10万枚のコピー後にも良好なコピーが得られ、電子顕微鏡でキャリア表面を観察したところ、スペントトナーの付着は見られなかった。トナーの帶電量は、複写開始前で20.8 μC/g、10万枚複写後に20.1 μC/gであった。

実施例18

表面を酸化して、比抵抗を10⁹Ω·cmとしたマグネタイト粒子と絶縁性酸化物微粒子を下記の通り配合し、ヘンシェルミキサで5分間混合攪拌して、マグネタイト粒子表面に絶縁性酸化物微粒子を付着させた。

配合

マグネタイト粒子（平均粒径90μm） 1000 g

長石微粉碎品 （平均粒径1μm） 5 g

付着後のマグネタイト粒子をアルミナ製焼成皿にいれて600°Cで1時間熱処理して、表面の絶縁性酸化物微粒子を焼結固着させたところ、第1表に示すように高電界と低電界で比抵抗の変化が少なく、かつ比較例7に比較して流動度の改善され

表面を酸化して、比抵抗を10⁹Ω·cmとしたマグネタイト粒子と絶縁性酸化物微粒子を下記の通り配合し、ヘンシェルミキサで5分間混合攪拌して、マグネタイト粒子表面に絶縁性酸化物微粒子を付着させた。

配合

マグネタイト粒子（平均粒径90μm） 1000 g

HgO微粒子 （平均粒径0.05μm） 2 g

SiO₂微粒子 （平均粒径0.05μm） 3 g

付着後のマグネタイト粒子をアルミナ製焼成皿にいれて600°Cで1時間熱処理して、表面の絶縁性酸化物微粒子を焼結固着させたところ、第1表に示すように高電界と低電界で比抵抗の変化が少なく、かつ比較例7に比較して流動度の改善されたマグネタイトキャリアが得られた。

上記キャリア98重量部に、スチレンアクリル樹脂100重量部、カーボンブラック5重量部、電荷制御剤2重量部からなるトナー2重量部を混合して現像剤を作製し複写テストを行ったところ、高画像濃度部分は均一でエッジのぼやけも観察され

たマグネタイトキャリアが得られた。

上記キャリア98重量部に、スチレンアクリル樹脂100重量部、カーボンブラック5重量部、電荷制御剤2重量部からなるトナー2重量部を混合して現像剤を作製し複写テストを行ったところ、高画像濃度部分は均一でエッジのぼやけも観察されず優れた現像性を示した。また、10万枚のコピー後にも良好なコピーが得られ、電子顕微鏡でキャリア表面を観察したところ、スペントトナーの付着は見られなかった。トナーの帶電量は、複写開始前で19.8 μC/g、10万枚複写後に19.3 μC/gであった。

実施例19

表面を酸化して、比抵抗を10⁹Ω·cmとした球状鉄粉粒子と絶縁性酸化物微粒子を下記の通り配合し、ヘンシェルミキサで5分間混合攪拌して、球状鉄粉粒子表面に絶縁性酸化物微粒子を付着させた。

配合

球状鉄粉粒子（平均粒径90μm） 1000 g

SiO_2 微粒子 (平均粒径0.05μ) 2 g

付着後の球状鉄粉粒子をアルミナ製焼成皿にいれて500℃で1時間熱処理して、表面の絶縁性酸化物微粒子を焼結固着させたところ、第1表に示すように高電界と低電界で比抵抗の変化が少なく、かつ比較例8に比較して流動度の改善された鉄粉キャリアが得られた。

上記キャリア98重量部に、ステレンアクリル樹脂100重量部、カーボンブラック5重量部、電荷制御剤2重量部からなるトナー2重量部を混合して現像剤を作製し複写テストを行ったところ、高西像濃度部分は均一でエッジのぼやけも観察されず優れた現像性を示した。また、10万枚のコピー後にも良好なコピーが得られ、電子顕微鏡でキャリア表面を観察したところ、スペントトナーの付着は見られなかった。トナーの帯電量は、複写開始前で $21.2 \mu\text{C/g}$ 、10万枚複写後に $20.1 \mu\text{C/g}$ であった。

実施例20

表面を酸化して、比抵抗を $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ とした球

キャリアの表面を観察したところ、スペントトナーの付着は見られなかった。トナーの帯電量は、複写開始前で $18.5 \mu\text{C/g}$ 、5万枚複写後に $19.2 \mu\text{C/g}$ であった。

実施例21

表面を酸化して、比抵抗を $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ とした球状鉄粉粒子と絶縁性酸化物微粒子を下記の通り配合し、ヘンシェルミキサで5分間混合攪拌して、球状鉄粉粒子表面に絶縁性酸化物微粒子を付着させた。

配合

球状鉄粉粒子 (平均粒径90μ) 1000 g

Al_2O_3 微粒子 (平均粒径0.3μ) 3 g

ZrO_2 微粒子 (平均粒径0.5μ) 3 g

付着後の球状鉄粉粒子をアルミナ製焼成皿にいれて500℃で1時間熱処理して、表面の絶縁性酸化物微粒子を焼結固着させたところ、第1表に示すように高電界と低電界で比抵抗の変化が少なく、かつ比較例8に比較して流動度の改善された鉄粉キャリアが得られた。

球状鉄粉粒子と絶縁性酸化物微粒子を下記の通り配合し、ヘンシェルミキサで5分間混合攪拌して、球状鉄粉粒子表面に絶縁性酸化物微粒子を付着させた。

配合

球状鉄粉粒子 (平均粒径90μ) 1000 g

MgO 微粒子 (平均粒径0.5μ) 1.5 g

付着後の球状鉄粉粒子をアルミナ製焼成皿にいれて500℃で1時間熱処理して、表面の絶縁性酸化物微粒子を焼結固着させたところ、第1表に示すように高電界と低電界で比抵抗の変化が少なく、かつ比較例8に比較して流動度の改善された鉄粉キャリアが得られた。

上記キャリア98重量部に、ステレンアクリル樹脂100重量部、カーボンブラック5重量部、電荷制御剤2重量部からなるトナー2重量部を混合して現像剤を作製し複写テストを行ったところ、高西像濃度部分は均一でエッジのぼやけも観察されず優れた現像性を示し、10万枚の複写後も良好なコピーが得られた。電子顕微鏡で10万枚複写後の

上記キャリア98重量部に、ステレンアクリル樹脂100重量部、カーボンブラック5重量部、電荷制御剤2重量部からなるトナー2重量部を混合して現像剤を作製し複写テストを行ったところ、高西像濃度部分は均一でエッジのぼやけも観察されず優れた現像性を示した。また、10万枚のコピー後にも良好なコピーが得られ、電子顕微鏡でキャリア表面を観察したところ、スペントトナーの付着は見られなかった。トナーの帯電量は、複写開始前で $18.2 \mu\text{C/g}$ 、10万枚複写後に $17.6 \mu\text{C/g}$ であった。

実施例22

表面を酸化して、比抵抗を $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ とした球状鉄粉粒子と絶縁性酸化物微粒子を下記の通り配合し、ヘンシェルミキサで5分間混合攪拌して、球状鉄粉粒子表面に絶縁性酸化物微粒子を付着させた。

配合

球状鉄粉粒子 (平均粒径90μ) 1000 g

ムライト微粒子 (平均粒径0.5μ) 4 g

付着後の球状鉄粉粒子をアルミナ製焼成皿にいれて 500℃で 1 時間熱処理して、表面の絶縁性酸化物微粒子を焼結固着させたところ、第 1 表に示すように高電界と低電界で比抵抗の変化が少なく、かつ比較例 8 に比較して流動度の改善された鉄粉キャリアが得られた。

上記キャリア 98 重量部に、ステレンアクリル樹脂 100 重量部、カーボンブラック 5 重量部、電荷制御剤 2 重量部からなるトナー 2 重量部を混合して現像剤を作製し複写テストを行ったところ、高画像濃度部分は均一でエッジのはやけも観察されず優れた現像性を示した。また、10万枚のコピー後にも良好なコピーが得られ、電子顕微鏡でキャリア表面を観察したところ、スペントトナーの付着は見られなかった。トナーの帯電量は、複写開始前で $19.2 \mu C/g$ 、10万枚複写後に $18.3 \mu C/g$ であった。

比較例 4

実施例 4・5・6・10・11・12・14 で用いたとおなじ Cu-Zn フェライト粒子（平均粒径 90 μm）の

販のトナー 2 重量部を混合して現像剤を作製し複写テストを行ったところ、高画像濃度部分に白点を生じがちで、エッジのはやけた現像性に劣る特性を示した。また、約 3 万枚目から画像濃度が低下し始め、電子顕微鏡でキャリアの表面を観察したところ、スペントトナーの付着が観察された。トナーの帯電量は、複写開始前で $19.6 \mu C/g$ 、3 万枚複写後に $14.0 \mu C/g$ であった。

比較例 5

実施例 7・9 で用いたとおなじ Ni-Zn フェライト粒子（平均粒径 90 μm）の比抵抗を測定したところ、第 2 表に示すように高電界と低電界で極めて大きな差を示した。このフェライト粒子をそのままキャリアとして用いて、キャリア 98 重量部に市販のトナー 2 重量部を混合して現像剤を作製し複写テストを行ったところ、高画像濃度部分に白点を生じがちで、エッジのはやけた現像性に劣る特性を示した。また、約 2 万枚目から画像濃度が低下し始め、電子顕微鏡でキャリアの表面を観察したところ、スペントトナーの付着が観察された。

比抵抗を測定したところ、第 2 表に示すように高電界と低電界で極めて大きな差を示した。このフェライト粒子をそのままキャリアとして用いて、キャリア 98 重量部に、ステレンアクリル樹脂 100 重量部、カーボンブラック 5 重量部、電荷制御剤 2 重量部からなるトナー 2 重量部を混合して現像剤を作製し複写テストを行ったところ、高画像濃度部分に白点を生じがちで、エッジのはやけた現像性に劣る特性を示した。また、約 3 万枚複写後に地カブリが目立ちはじめ、電子顕微鏡でキャリアの表面を観察したところ、スペントトナーの付着が観察された。トナーの帯電量は、複写開始前で $20.6 \mu C/g$ 、3 万枚複写後に $15.6 \mu C/g$ であった。

比較例 6

実施例 7・9 で用いたとおなじ Cu-Zn フェライト粒子（平均粒径 90 μm）の比抵抗を測定したところ、第 2 表に示すように高電界と低電界で極めて大きな差を示した。このフェライト粒子をそのままキャリアとして用いて、キャリア 98 重量部に市

トナーの帯電量は、複写開始前で $20.1 \mu C/g$ 、2 万枚複写後に $13.9 \mu C/g$ であった。

比較例 7

実施例 15・16・17・18 で用いたとおなじ表面酸化マグネタイト粒子（平均粒径 90 μm）の比抵抗を測定したところ、第 2 表に示すように高電界と低電界で極めて大きな差を示した。このマグネタイト粒子をそのままキャリアとして用いて、キャリア 98 重量部に、ステレンアクリル樹脂 100 重量部、カーボングラック 5 重量部、電荷制御剤 2 重量部からなるトナー 2 重量部を混合して現像剤を作製し複写テストを行ったところ、高画像濃度部分に白点を生じがちで、エッジのはやけた現像性に劣る特性を示した。また、約 1 万枚複写後に地カブリが目立ちはじめ、電子顕微鏡でキャリアの表面を観察したところ、スペントトナーの付着が観察された。トナーの帯電量は、複写開始前で $23.5 \mu C/g$ 、1 万枚複写後に $14.4 \mu C/g$ であった。

比較例 8

実施例 19・20・21・22 で用いたとおなじ表面酸

化球状鉄粉粒子（平均粒径90μm）の比抵抗を測定したところ、第2表に示すように高電界と低電界で極めて大きな差を示した。この球状鉄粉粒子をそのままキャリアとして用いて、キャリア98重量部に、スチレンアクリル樹脂100重量部、カーボングラック5重量部、電荷制御剤2重量部からなるトナー2重量部を混合して現像剤を作製し複写テストを行ったところ、高電像濃度部分に白点を生じがちで、エッジのぼやけた現像性に劣る特性を示した。また、約1万枚複写後に地カブリが目立ちはじめ、電子顕微鏡でキャリアの表面を観察したところ、スペントトナーの付着が観察された。トナーの帯電量は、複写開始前で20.0μC/g、1万枚複写後に13.8μC/gであった。

第1表

	比抵抗R1 (Ω・cm) 高電界	比抵抗R2 (Ω・cm) 低電界	R2/R1	流動度(s)
実施例1	4 × 10 ⁸	1 × 10 ⁸	2.5	19.5
実施例2	2 × 10 ⁸	1 × 10 ⁸	5	19.7
実施例3	3 × 10 ⁸	2 × 10 ⁸	7	22.1
実施例4	4 × 10 ⁸	2 × 10 ⁸	5	19.2
実施例5	4 × 10 ⁸	2 × 10 ⁸	5	19.1
実施例6	5 × 10 ⁸	1 × 10 ⁸	2	19.5
実施例7	6 × 10 ⁸	2 × 10 ⁸	3	19.8
実施例8	2 × 10 ⁸	1 × 10 ⁸	5	19.2
実施例9	2 × 10 ⁸	1 × 10 ⁸	5	20.0
実施例10	2 × 10 ⁸	1 × 10 ⁸	5	19.6
実施例11	1 × 10 ⁸	1 × 10 ⁸	10	19.2
実施例12	1 × 10 ⁸	1 × 10 ⁸	10	19.9
実施例13	1 × 10 ⁸	1 × 10 ⁸	10	20.2
実施例14	5 × 10 ⁸	2 × 10 ⁸	4	19.2
実施例15	2 × 10 ⁸	2 × 10 ⁸	10	18.7
実施例16	1 × 10 ⁸	1 × 10 ⁸	10	18.5
実施例17	1 × 10 ⁸	7 × 10 ⁸	7	19.2
実施例18	2 × 10 ⁸	1 × 10 ⁸	5	19.7
実施例19	2 × 10 ⁸	3 × 10 ⁸	15	21.9
実施例20	5 × 10 ⁸	4 × 10 ⁸	8	22.6
実施例21	2 × 10 ⁸	3 × 10 ⁸	15	21.3
実施例22	1 × 10 ⁸	2 × 10 ⁸	20	22.5

但し 高電界 10⁸V/m
低電界 10³V/m

<発明の効果>

本発明によりキャリアの抵抗がオーム性に改善され、従来の非オーム性抵抗に起因する、高電圧強度部分の白点やエッジのはけが効果的に防止でき、かつキャリアの流動性が良好なためスペントナーの発生が防止でき、帶電性の安定した長寿命の現像剤を得ることができる。

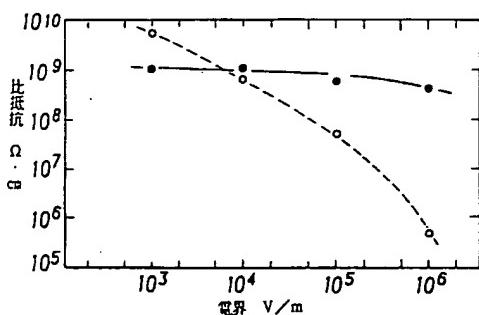
4. 図面の簡単な説明

第1図はキャリアの印加電界強度に対する比抵抗の値を表すグラフ、第2図は酸化チタン微粒子の付着量とキャリア流動度の関係を、第3図は熱処理温度とキャリア流動度の関係を示す図である。

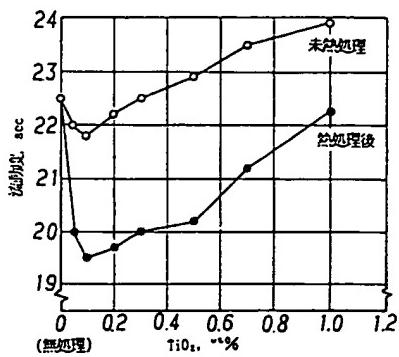
第2表

	比抵抗R1 (Ω・cm)	比抵抗R2 低電界 (Ω・cm)	R2/R1	流動度 (sec)
比較例1	5 × 10 ⁴	1 × 10 ⁴	2000	22.5
比較例2	2 × 10 ⁴	3 × 10 ⁴	1500	19.7
比較例3	5 × 10 ⁴	5 × 10 ⁴	1000	24.4
比較例4	5 × 10 ⁴	1 × 10 ⁴	2000	22.5
比較例5	4 × 10 ⁴	2 × 10 ⁴	500	22.9
比較例6	5 × 10 ⁴	2 × 10 ⁴	400	23.3
比較例7	2 × 10 ⁴	3 × 10 ⁴	1500	21.5
比較例8	5 × 10 ⁴	5 × 10 ⁴	1000	24.4

第1図



第2図



特許出願人 川崎製鉄株式会社

第3図

